



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 293 622**
A1

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: **88107215.1**

(51) Int. Cl. 4: **C09C 1/02 , C08K 3/24 ,**
C04B 33/13

(22) Anmeldetag: **05.05.88**

(30) Priorität: **30.05.87 DE 3718277**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.12.88 Patentblatt 88/49

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

(71) Anmelder: **METALLGESELLSCHAFT AG**
Reuterweg 14 Postfach 3724
D-6000 Frankfurt/M.1(DE)

(72) Erfinder: **Aderhold, Clemens, Dr.**
Lerchenfeldstrasse 21
D-4150 Krefeld 1(DE)
 Erfinder: **Röhrborn, Hans-Joachim, Dr.**
Ternlepenweg 88
D-4133 Neukirchen-Vluyn(DE)

(54) **Verfahren zur Herstellung von Bariumsulfat mit chemoreaktiver Oberfläche.**

(57) Es wird ein Verfahren beschrieben zur Herstellung von Bariumsulfat mit chemoreaktiver Oberfläche durch Fällung von Bariumionen mittels Sulfationen in wäßrigem Medium.

Um Bariumsulfat als Füllstoff mit funktionellen Eigenschaften bereitzustellen wird die Ausfällung (Copräzipitation) in Gegenwart von zusätzlichen, mit Bariumionen präzipitierbare und schwerlösliche Bariumverbindungen bildenden Anionen wasserlöslicher Verbindungen durchgeführt.

Das reaktive, Fremdionen enthaltende Produkt wird für den jeweiligen vorgesehenen Verwendungszweck einer geeigneten Nachbehandlung unterzogen.

EP 0 293 622 A1

Verfahren zur Herstellung von Bariumsulfat mit chemoreaktiver Oberfläche

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von gefällttem Bariumsulfat mit chemoreaktiver Oberfläche.

Gefälltes Bariumsulfat ist ein bekanntes Pigment, das beispielsweise als Füllstoff in der Kautschukindustrie, für Kunstdruck- und Photopapiere in der Kunststoffindustrie zur Opazifizierung, in der Textilindustrie als Weiß-Appretur, ferner zur Mattierung von Spinnfasern verwendet wird. Bariumsulfat wird in bekannter Weise naßchemisch durch Fällung aus wasserlöslichen Bariumsalzen und wasserlöslichen Sulfaten oder Schwefelsäure hergestellt. Diese üblichen Fällungen sind zeitlich mehr oder minder ausgedehnte Kristallisationen aus isotherm übersättigten Lösungen. Wegen der sehr geringen Löslichkeit der Präzipitate sind die Kristalle sehr klein und der Umsatz liegt praktisch immer bei 100 %. Pigmente und Extender erreichen ihre maximalen anwendungstechnischen Eigenschaften bei bestimmten Korngrößenverteilungen. Es reicht daher keineswegs aus, den gewünschten Bariumsulfat-Niederschlag in einer vorgeschriebenen chemischen Zusammensetzung auszufallen, vielmehr muß der naßchemische Prozeß in solcher Weise gesteuert werden, daß die gewünschte Primärkorngröße entsteht.

Gefälltes Bariumsulfat wird in vielen Anwendungsgebieten als inertes Pigment eingesetzt. Bekannte Anwendungsbereiche sind beispielsweise der Einsatz des gefällten Bariumsulfats als Füllstoff in der Farben- und Lackindustrie, in der Kunststoff-, Kautschuk- und Gummiindustrie oder die Verwendung als Mattierungsmittel bei der Spinnfaserherstellung. In diesen Anwendungsgebieten dient das Bariumsulfat im wesentlichen als inerter, weißer Füllstoff, d.h. seine chemisch und physikalisch weitgehend inerten Eigenschaften werden genutzt. Es gibt aber auch Anwendungen, in denen der "Füllstoff" funktionelle Eigenschaften haben soll, d.h. er soll dem System, in dem er eingesetzt wird, ein bestimmtes Eigenschaftsprofil erteilen. Dies wird im allgemeinen mit sogenannten aktiven Füllstoffen erreicht, wie Silikaten, Oxiden, Ruß, Schwefel, die sowohl natürlichen, d.h. mineralischen Ursprungs sein können, die aber auch synthetisch hergestellt werden können.

Charakteristisch für alle sogenannten aktiven Füllstoffe ist dabei eine Oberflächenreaktivität aufgrund von veresterbaren Hydroxylgruppen, reduzierbaren Carbonyl- bzw. Carboxylgruppen oder radikalisch spaltbaren Molekülketten (Polysulfide).

Diese Oberflächenreaktivität fehlt am Bariumsulfat. Das Zentralatom im $(\text{SO}_4)^{2-}$ -Tetraeder liegt in der höchsten Oxidationsstufe vor. Die hohe Ladungsdichte des Ba^{2+} -Ions gewährleistet seine Absättigung an der Kristalloberfläche.

Eine bekannte Maßnahme, die Nachbehandlung mit anorganischen und/oder organischen Hilfsstoffen, wie die Silanisierung, führt beim Bariumsulfat nicht zum gewünschten Erfolg, weil im Gegensatz zu den oxidischen Pigmenten, wie TiO_2 , ZnO und SiO_2 , bzw. zum Kohlenstoff auf der Oberfläche des BaSO_4 Korns keine veresterbaren bzw. komplexierbaren Oberflächenzentren vorhanden sind und eine Fixierung der Nachbehandlungskomponenten im Sinne einer kovalenten Bindung nicht stattfinden kann.

Elne rein physikalisch-mechanische Applikation, z.B. das Aufbringen von Zusatzkomponenten durch einfaches Zumischen, hat nicht die gewünschte Wirkung. Meist wird bei der Einarbeitung von gecoatetem Bariumsulfat in ein Polymersystem die physisorptiv gebundene Nachbehandlungskomponente von der Oberfläche abgelöst.

Um das Wiederablösen zu verhindern, muß daher die Nachbehandlungskomponente chemisch, d.h. kovalent oder elektrostatisch auf der BaSO_4 -Oberfläche fixiert sein.

Aus DE-OS 28 50 609 sind stabile Füllstoff/Polyol-Dispersionen bekannt, wobei der Füllstoff ein Copräzipitat aus Bariumsulfat und Kieselsäure ist. Das Copräzipitat hat eine mittlere Teilchengröße von 70 μm .

Die aus DE-OS 17 17 096 bekannten phosphathaltigen Pigmente werden durch gemeinsame Fällung gewonnen, wobei einer Bariumionen enthaltenden Lösung Sulfationen und Hydrogenphosphationen zugeführt werden. Die Fällung erfolgt bei Temperaturen von 0 bis 100 °C.

Aus DE-OS 33 47 191 ist ein Verfahren zur Herstellung eines oberflächenbehandelten Bariumsulfats mit verbesserter Dispergierfähigkeit in Harzmassen bekannt. Im vorbekannten Verfahren wird eine wäßrige Lösung eines Alkalisilikates zu einer wäßrigen Aufschlämmung von Bariumsulfat zugegeben, welche überschüssige Bariumionen enthält. Hierbei wird Bariumsilikat auf der Oberfläche des Bariumsulfats niederschlagen. Anschließend wird mit Mineralsäure zur Zersetzung des Bariumsilikats zu wasserhaltigem bzw. hydratisiertem Siliziumdioxid behandelt. Das Produkt kann noch anschließend mit einem Silankupplungsmittel behandelt werden.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von gefällttem Bariumsulfat mit chemoreaktiven Eigenschaften anzugeben, wobei das Bariumsulfat seinem jeweiligen Verwendungszweck als

funktioneller Füllstoff angepaßt werden kann.

Die Erfindung löst diese Aufgabe, indem ein Verfahren der eingangs genannten Art zur Herstellung von Bariumsulfat mit chemoreaktiver Oberfläche, wobei Bariumionen mittels Sulfationen in wäßrigem Medium ausgefällt werden, gemäß der Erfindung in der Weise ausgestaltet wird, daß die Ausfällung (Copräzipitation) in Gegenwart von zusätzlichen, mit Bariumionen präzipitierbare und schwerlösliche Bariumverbindungen bildenden Anionen wasserlöslicher Verbindungen durchgeführt wird.

Es wurde gefunden, daß beim Ausfällen von Bariumsulfat in Gegenwart von Anionen, die mit Bariumionen schwerlösliche Verbindungen bilden, konzentrationsabhängig ein Produkt erhalten wird, das die Fremdionen entweder homogen über den Kristall verteilt enthält oder diese an der Oberfläche angereichert enthält.

Je nach Ladungsdichte und Molekülgröße der Anionen- bzw. Dotierungskomponenten werden Fehlstellen im BaSO_4 -Kristallgitter besetzt bzw. Gitterplätze in statistischer Verteilung eingenommen oder es erfolgt mit langen apolaren Molekülresten eine Abschirmung der Oberflächenladung (Hydrophobierung).

In dem Verfahren der Erfindung können Anionen wasserlöslicher organischer oder anorganischer Verbindungen eingesetzt werden. In manchen Fällen kann es auch zweckmäßig sein, Gemische dieser Verbindungen zu verwenden.

Zur Durchführung des Verfahrens der Erfindung werden diese zusätzlichen Komponenten zweckmäßig der wäßrigen Lösung zugesetzt, welche die anorganische Sulfatkomponente, wie Alkalisulfat, enthält. Die zusätzliche Komponente wird in einer Menge von 0,1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das zu fällende Bariumsulfat, verwendet. Vorzugsweise wird die zusätzliche Komponente in einer Menge von 1 bis 10 Gew.-% eingesetzt.

Geeignete organische wasserlösliche Verbindungen für das Verfahren der Erfindung sind Verbindungen aus der Gruppe Alkyl- und Arylsulfonate, Alkyl- und Arylsulfate oder Alkyl- und Arylphosphorsäureester, wobei der Alkyl- oder Arylrest ggf. durch funktionelle Gruppen teilweise substituiert sein kann, oder perfluorierte Alkyl- und Arylsulfonate. Beispielsweise werden in dem Verfahren der Erfindung eingesetzt:

Natriumdodecylbenzolsulfonat

Natriumlaurylsulfat

Natriumcetylsulfat

Phosphorsäuremonoethylmonobenzylester

Lithiumperfluorooctansulfonat.

Als Verbindungen, die mit funktionellen Gruppen substituierte Alkyl- oder Arylreste tragen, eignen sich solche mit Halogen, Hydroxyl-, Amino- Imino- oder Mercapto-Gruppen oder einer endständigen Doppelbindung, beispielsweise

12-Brom-1-dodecansulfonsäure

Natrium-10-hydroxy-1-decansulfonat

Natrium-Carrageenan

Natrium-10-Mercapto-1-Cetansulfonat

Natrium-16-Ceten(1)sulfat.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von chemoreaktivem Bariumsulfat werden als Anionen wasserlöslicher anorganischer Verbindungen (andere anorganische Verbindungen als Sulfate) anorganische Verbindungen aus der Gruppe Thiosulfat, Silikat, Fluorid, Fluorsilikat, Monofluorophosphat oder Wolframat eingesetzt. Geeignete Verbindungen sind beispielsweise

Natriumthiosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$)

Natriumsilikat (Na_2SiO_3),

Natriumfluorid (NaF)

Lithiumhexafluorosilikat ($\text{Li}_2(\text{SiF}_6) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$)

Natriumfluorophosphat ($\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$)

Natriumpolywolframat ($3 \text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 9 \text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten chemoreaktiven Bariumsulfat-Pigmente können eine für den vorgesehenen Verwendungszweck geeignete Nachbehandlung erfahren.

Sind der Bariumsulfatoberfläche z.B. durch die Dotierungskomponenten saure bzw. veresterbare Hydroxylgruppen, wie $-\text{Si}-\text{OH}$, $\text{O}=\text{P}-\text{OH}$ oder $-\text{Ti}-\text{OH}$, aufgeprägt oder befinden sich in der Kristallitoberfläche neben den $(\text{SO}_4)^{2-}$ -Anionen durch Copräzipitation eingebrachte, andere chemisch umsetzbare Gruppen, wie S^{2-} , SH^- oder F^- , so kann dieses BaSO_4 -Pigment mit geeigneten Nachbehandlungskomponenten bzw. Kupplungsmitteln für das jeweilige Einsatzgebiet ausgerüstet werden. Ein im allgemeinen eingesetzter Haftvermittler bzw. Kupplungsmittel sind organofunktionelle Alkoxysilane, wie Vinyltrimethoxysilan. Es werden aber auch Alkoxytitanate, -zirkonate oder -aluminate eingesetzt. Das Aufbringen des Haftvermittlers erfolgt auf an sich bekannte Weise. Er kann in einem Lösungsmittel gelöst auf das Pigment

aufgebracht werden, wobei das Lösungsmittel abgezogen und der Feststoff getrocknet wird. Oder die Belegung erfolgt bei flüssigen Haftvermittlern durch Verdüsen des Mittels auf das im Mischbett bewegte Pigmentpulver.

Dem nach dem Verfahren der Erfindung hergestellten chemoreaktiven Bariumsulfat-Pigment wird eine definierte Funktionalität aufgeprägt, die eine kovalente Wechselwirkung zwischen dem Pigment bzw. den Feststoffpartikeln und z.B. der Polymermatrix eines Reaktivharzes bzw. von Polyolefinen herzustellen vermag. Durch Einbindung des nach dem Verfahren der Erfindung hergestellten chemoreaktiven Bariumsulfats in ein organisches Polymer oder organisches System werden diesem im Sinne eines Verbundwerkstoffes definierte mechanische, optische und thermische Festkörpereigenschaften übertragen.

Somit betrifft die Erfindung des weiteren die Verwendung des nach dem Verfahren der Erfindung hergestellten Bariumsulfats mit chemoreaktiver Oberfläche als aktive feindisperse Festkörperkomponente in natürlichen oder synthetischen Elastomeren, thermoplastischen und duroplastischen Kunststoffen und keramischen Massen.

Beispielsweise liegt in der Regel der thermische Ausdehnungskoeffizient von Polymeren um Zehnerpotenzen über dem von anorganischen Festkörpern. Je nach Art der Wechselwirkung zwischen Pigment und der Polymermatrix resultiert für den Verbund ein Ausdehnungskoeffizient, der entweder - unabhängig von der Feststoffkonzentration - dem des reinen Polymeren nahekommt (keine Haftung). Oder die Dilatation des Verbundes sinkt mit steigendem Füllgrad auf den Wert eines Festkörpers (starke Anbindung). Analoges gilt für den Elastizitätsmodul. In Abhängigkeit von der Partikelgröße und Morphologie eines chemoreaktiven Pigmentes lassen sich Polymersysteme, wie Coats oder Verbundwerkstoffe, opak oder transparent einstellen, ohne die Anbindung des Polymeren auch unter mechanischer Beanspruchung (Verstreckung) zu beeinträchtigen.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens sind darin zu sehen, daß in ebenso einfacher wie wirtschaftlicher Weise Bariumsulfat in chemoreaktiver, gefällter Form herzustellen ist. Die Oberflächenreaktivität wird in gezielter Weise im Hinblick auf den späteren Verwendungszweck des Bariumsulfat-Pigments eingestellt, wobei der Bereich der Oberflächenreaktivität von praktisch chemisch inert (unbehandelt) bis zur vollständigen Belegung der Oberfläche des BaSO₄-Pigments mit reaktiven Zentren reicht.

Die Erfindung wird anhand der nachstehenden Beispiele näher und beispielhaft erläutert.

Beispiel 1

In einer Fällzelle wurden unter Rühren eine BaCl₂-Lösung mit einer Na₂SO₄-Lösung, in der pro Liter Na₂SO₄-Lösung 2,5 g Na-laurylsulfat (C₁₂H₂₅OSO₃Na) gelöst waren, zur Reaktion gebracht. Es wurden 325 ml/min BaCl₂-Lösung der Dichte 1.050 g/ml und 110 ml/min Na₂SO₄-Lösung der Dichte 1.104 g/ml durchgesetzt. Das gefällte BaSO₄ wurde filtriert, mehrmals mit Wasser gewaschen bis zu einer Leitfähigkeit der Suspension von 100 µS/cm und sodann bei 110°C getrocknet. Die Kohlenstoffbestimmung des trockenen Produktes fand einen Kohlenstoffgehalt von 0,32 %.

Das Produkt ist in Lacken und Kunststoffen deutlich besser zu dispergieren als ein reines Bariumsulfat vergleichbarer Korngröße. Als Test auf den Dispergierzustand des erfindungsgemäß hergestellten Materials wurde das Kontrastverhältnis über schwarzem und weißem Untergrund in einem Transparentlack gewählt.

Lackansätze auf der Basis eines Fettsäure-modifizierten Alkydharzes (Altalat AC 451 der Fa. Hoechst AG)/Melaminharzes (Luwipal 012 der Fa. BASF AG) mit einer Fullstoffvolumenkonzentration von 4,4 % werden drei Stunden unter identischen Bedingungen dispergiert. Danach waren die Grindometerwerte (Hegman) der Mahlpasten nach DIN 53 203 kleiner 7 µm. Das Kontrastverhältnis der Lackaufzüge (100 µm und 20 µm Naßschichtdicke) auf transparenten Tragerfolien wurde über schwarz-weißen Aluminiumtafeln bestimmt, während die Lackaufzüge auf den schwarz-weißen Kontrastkartons (200 µm Naßschichtdicke) direkt vermessen wurden. Das Kontrastverhältnis KV ist definiert als

$$KV = \frac{\text{Remission mit Y-Filter über schwarzem Untergrund}}{\text{Remission mit Y-Filter über weißem Untergrund}} \cdot 100$$

Die Transparenz des hydrophobierten Produktes aus Beispiel 1 übertrifft deutlich ein reines, gefälltes Bariumsulfat mit vergleichbarer BET-Oberfläche (Tabelle 1).

Tabelle 1

Kontrastverhältnisse (KV) im Prüfsystem AC 451 / Luwipal 012				
Pigment	BET (m ² /g)	PVK (%)	KV (Folie/ 100 µ)	KV (Karton/ 200 µ)
ohne	-	-	3,22	0,92
Blancfixe F	3,2	4,4	15,57	2,74
Beispiel 1	3,6	4,4	9,03	1,61

Beispiel 2

In einer Fällzelle wurden unter Rühren eine BaCl₂-Lösung mit einer Na₂SO₄-Lösung zur Reaktion gebracht. Die Na₂SO₄-Lösung der Dichte 1.088 g/ml wurde mit 7 g NaOH pro Liter Na₂SO₄-Lösung alkalisch eingestellt und mit 32 g Na₂SiO₃-Lösung (Dichte 1.346 g/ml) pro Liter Sulfatlösung versetzt. Es wurden 105,7 ml/min BaCl₂-Lösung der Dichte 1.073 g/ml und 896 ml/min Na₂SO₄-Lösung durchgesetzt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mehrmals mit Wasser gewaschen und bei 110 °C getrocknet. Die naßchemische Analyse des Trockenproduktes ergab einen SiO₂-Gehalt von 0,62 %.

Bei der Einarbeitung dieses Produktes in Polypropylen bzw. Polyamid zeigte der entsprechende Compound eine deutliche Steigerung der mechanischen Festigkeit verglichen mit einem nicht modifizierten Bariumsulfat. Jeweils 1 Gew.-% der Pigmente vergleichbarer Korngröße (BET-Oberfläche 18,3 bzw. 19 (m²/g)) wurden mit Polyamid 6 (Ultramid[®]) BS 700 der Fa. BASF AG) gemischt und direkt zu Schulterstäben für den Zugversuch nach DIN 53 455 verspritzt.

Mit Polypropylen (Hostalen[®]) PPK 1060 F der Fa. Hoechst AG) wurden die entsprechenden Prüfkörper nach vorheriger Extrusion eines 40 Gew.-%igen Batches hergestellt, der unverdünnt verspritzt wurde. Signifikant sind die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften in Polyamid, besonders unter Berücksichtigung der niedrigen Pigmentkonzentrationen.

Tabelle 2

Prüfergebnisse der mechanischen Eigenschaften							
Compound	Pigment	Zugfestigkeit		Reißfestigkeit		Zug-E-Modul	
		N/mm ²	±	N/mm ²	±	N/mm ²	±
100% PPK	-	32,5	0,6	16,6	0,5	577	24,6
60% PPK	40% BaSO ₄ unbehandelt	24,2	0,2	23,9	0,4	763	26,0
60% PPK	40% Beisp.2	29,3	0,2	28,4	0,5	875	33,9
100% PA6	-	61,0	0,7	40,3	1,9	1.034	53
99% PA6	1% BaSO ₄ unbehandelt	57,6	1,6	40,6	4,1	1.020	29
99%	1% Beisp.2	66,5	1,0	63,0	2,6	1.239	46

Aber auch im Falle einer hohen Füllstoffkonzentration, wie im PPK, fällt die Zugfestigkeit mit dem modifizierten Bariumsulfat nur wenig ab, während die Reißfestigkeit und die Versteifungswirkung deutlich ansteigen.

Beispiel 3

In einer Fällapparatur wurden Na₂SO₄ und BaCl₂ im Molverhältnis 1 : 0,97 als wässrige Lösungen unter Rühren zur Reaktion gebracht. In der Na₂SO₄-Lösung (Dichte 1,104 g/ml) befanden sich 1,35 g Li₂SiF₆·2 H₂O pro Liter gelöst. Das weiße Produkt wurde von der Mutterlauge abgetrennt und mehrmals mit kaltem

Wasser gewaschen, bis sich in einer 10%igen Suspension eine elektrische Leitfähigkeit von 280 ($\mu\text{S}/\text{cm}$) einstellt. Nach der Trocknung bei 115 °C sind in dem pulverförmigen Bariumsulfat 0,42 % SiF_6 nachzuweisen.

Eingesetzt in einem Reaktivharz läßt sich mit dem Produkt aus Beispiel 3 die Klebfestigkeit einer Metallfugung steigern, insbesondere aber auch die Haftung des Klebstoffs auf den Füge­teilen deutlich verbessern.

Das modifizierte BaSO_4 und ein unbehandeltes Bariumsulfat mit mittleren Korngrößen von 0,22 μm wurden in dem Epoxidharz (Beckopox^(R) EP 128 der Fa. Hoechst AG) aufdispergiert bis zur Grindometerfeinheit (DIN 53 203) unter 5 μm . Der Füllgrad des Klebstoffsystems mit Härter (Beckopox^(R)-Spezialhärter EM 654 der Fa. Hoechst AG) betrug jeweils 15 Gew.-%. Die Prüfungen der Festigkeit von Metallfugungen erfolgte in Anlehnung an DIN 53 283 und DIN 53 282; die Prüfbleche bestanden aber aus 99,5%igem Reinaluminium.

Tabelle 3

Prüf­er­ge­b­nis­se im Sys­tem EP 128 / EH 654 (100 : 50)				
Pigment	Füllgrad	Klebfestigkeit	Schälwiderstand	Anriß-Schälwiderstand
		N/mm ²	N/mm	N/mm
-	-	9,60	0,40	2,26
BaSO_4 unbeh.	15%	9,30	0,46	2,31
Beispiel 3	15%	15,87	0,82	3,94
Schwerspat	40%	9,73	0,30	1,99

Abgesehen von der höheren Klebfestigkeit und dem höheren Schälwiderstand (Tabelle 3) konnten an den gerissenen Blechen aus dem Zugscherversuch mit dem modifizierten BaSO_4 als Pigment nur reine Kohäsionsbrüche festgestellt werden. Das Versagen der Fugung erfolgte also in der Polymerschicht und nicht durch Enthftung der Klebschicht auf dem metallischen Substrat, wie es in 80 % der Zugscher- und Winkelschälprüfungen mit unbehandeltem BaSO_4 bzw. mit Schwerspat als feindispersen Festkörper der Fall ist.

Beispiel 4

Aus dem gemäß Beispiel 2 silikatisch modifizierten Bariumsulfat wurde mit trockenem Isopropanol eine Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 10 Gew.-% hergestellt. Unter Rühren wurde eine 1%ige Lösung von Vinyltrimethoxysilan in trockenem Isopropanol zugetropft, so daß in der Mischung am Ende 0,1 Gew.-% des Silans, bezogen auf das Pigment, vorlagen. Die Aufschlammung wurde nach ca. 1 Stunde bei ca. 40 °C gerührt und dann abfiltriert. Das unverbrauchte physisorptiv gebundene Silan wurde anschließend mit trockenem Isopropanol aus dem Feststoff ausgewaschen und letzterer getrocknet. Es fiel ein Pigment an, auf dem IR-spektroskopisch die Vinylgruppierung nachgewiesen werden konnte.

Es ist bekannt, daß Haftvermittler mit Vinylgruppen in Mischungen aus Kautschuk und mineralischen Füllstoffen bei der Schwefel- und Peroxidvernetzung wirksam sind (DE-OS 2635 601). Der Einsatz von unbehandeltem Bariumsulfat führt auch bei Zusatz eines entsprechenden ungesättigten Haftvermittlers zu beträchtlichen Einbußen der anwendungstechnischen Eigenschaften in Kautschukmischungen, da auf der Festkörperoberfläche keine Ankergruppen für eine chemische Reaktion zur Verfügung stehen. Wird jedoch die freie Oberfläche des Pigmentes erfindungsgemäß mit veresterbaren Silanolgruppen dotiert (Beispiel 2) ziehen bekannte Kupplungskomponenten wie in Beispiel 4 auf. Der anwendungstechnische Vorteil des modifizierten BaSO_4 gegenüber silikatischen Füllstoffen wie Kieselsäure, Kaolin, Al_2O_3 und $\text{AlO}(\text{OH})$ etc. liegt in der definierten Einstellung der Haftstellen auf dem ursprünglich inerten Pigment. Über die Steuerung der Korngröße und der Konzentration der Dotierungskomponente konnten im Produkt aus Beispiel 2 ca. 5 - 20 Silanolgruppen pro Pigmentartikel aufgebracht werden. Das nachbehandelte Produkt aus Beispiel 4 zeigt die erwartete Erhöhung der Vernetzungsdichte in Schwefel- und Peroxid vulkanisierten Mischungen.

Insbesondere erreichte eine Kautschukmischung eines Butadien-Acrylnitril (27 %)-Polymerisates mit 60 Gew.-Teilen des Produktes aus Beispiel 4 auf 100 Gew.-Teile Polymerisat in der Zugfestigkeit, Bruchdehnung und dem Spannungswert bei 100 % Dehnung bei vergleichbarer Härte (59 ± 5 shore A) die Werte der Mischung mit analog nachbehandeltem Kaolin.

Beispiel 5

Eine gemäß Beispiel 1 hergestellte Fällsuspension mit einem Feststoffgehalt von 250 g BaSO_4 - (hydrophobiert) wurde mit Wasser mehrmals gewaschen, bis eine Leitfähigkeit von 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ erhalten wurde, und dann filtriert. Der Filterkuchen mit einer Feststoffkonzentration von 60 % wurde viermal mit je 1,5 l Isopropanol angeschlämmt und gewaschen. Die abfiltrierte Isopropanolpaste wurde mit 1,5 l Xylol angeschlämmt, 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und abfiltriert. Nach viermaligem Waschen mit je 0,5 l Xylol waren im letzten Filtrat IR-spektroskopisch keine Alkoholbanden mehr nachzuweisen. Das Endprodukt, eine zähe, wachsartige Paste mit einem Feststoffgehalt von ca. 45 %, konnte ohne weiteren Dispergieraufwand in organische Bindemittelsysteme eingemischt werden.

Anwendungstechnisch geprüft wurde der Einfluß des Produktes aus Beispiel 5 auf die Bodensatzbildung eines weißen Einbrennlackes auf der Basis Alkyd/Melaminharz mit Hombitan^(R) R 510 (Fa. Sachtleben) als TiO_2 -Weißpigment. Bei der Bodensatzprüfung wurden nach 10 Tagen die Höhe des Sediments und dessen Konsistenz bestimmt und mit einer Note zwischen 1 und 9, d.h. zwischen sehr leichter Bodensatzbildung bis zu sehr starker Bodensatzbildung bewertet. Die Basisrezeptur ohne Bariumsulfatpigment schnitt mit der Note 3 ab. Wurden 2 Gew.-% des Weißpigmentes R 510 durch unbehandeltes Bariumsulfat ersetzt, verschlechterte sich die Bewertung der Bodensatzbildung des Systems auf die Note 7. Ein entsprechender Austausch durch das Produkt aus Beispiel 5 erhielt in der Bodensatzbeurteilung die Note 2. Zudem zeichnete sich der Lackaufzug mit dem Produkt aus Beispiel 5 durch eine sehr gute Glanzhaltung aus.

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Bariumsulfat mit chemoreaktiver Oberfläche durch Fällung von Bariumionen mittels Sulfationen in wäßrigem Medium, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausfällung (Copräzipitation) in Gegenwart von zusätzlichen, mit Bariumionen präzipitierbare und schwerlösliche Bariumverbindungen bildenden Anionen wasserlöslicher Verbindungen durchgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Anionen wasserlöslicher organischer Verbindungen eingesetzt werden.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß organische Verbindungen aus der Gruppe Alkyl- und Arylsulfonate, Alkyl- und Arylsulfate oder Alkyl- und Arylphosphorsäureester, wobei der Alkyl- oder Arylrest ggf. durch funktionelle Gruppen teilweise substituiert sein kann, oder perfluorierte Alkyl- und Arylsulfonate eingesetzt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Anionen wasserlöslicher anorganischer Verbindungen eingesetzt werden.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß anorganische Verbindungen aus der Gruppe Silikat, Fluorid, Fluorsilikat, Monofluorphosphat oder Wolframat eingesetzt werden.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente, die eine zusätzliche schwerlösliche Bariumverbindung bildet, der verwendeten Sulfationenlösung zugesetzt wird.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente, die eine zusätzliche schwerlösliche Bariumverbindung bildet, in einer Menge von 0,1 bis 50, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.%, auf Bariumsulfat bezogen, eingesetzt wird.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das abgetrennte und getrocknete Copräzipitat mit funktionellen Silanderivaten oder funktionellen Siloxanen nachbehandelt wird.

9. Verwendung des nach dem Verfahren der Ansprüche 1 bis 8 hergestellten Bariumsulfats mit chemoreaktiver Oberfläche als aktive feindisperse Festkörperkomponente in natürlichen oder synthetischen Elastomeren, thermoplastischen und duroplastischen Kunststoffen und keramischen Massen.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 88 10 7215

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
X,D	EP-A-0 011 752 (BASF) * Seite 8, Beispiel 1; Seite 12, Beispiel 10 * ---	1,4,5	C 09 C 1/02 C 08 K 3/24 C 04 B 33/13
X	GB-A- 466 216 (LAPORTE) * Seite 3, Zeilen 16-34 * ---	1,4,6	
X	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 100, Nr. 16, April 1984, Seite 87, Zusammenfassung Nr. 122840c, Columbus, Ohio, US; & JP-A-58 120 520 (SAKAI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD) 18-07-1983 * Zusammenfassung * ---	1,4-6	
X	WORLD SURFACE COATINGS ABSTRACTS, Band 59, Nr. 523, Januar 1986, Seiten 1-10, Zusammenfassung Nr. 86/00026, Oxford, GB; & JP-B-85 028 766 (ONAHAMA SAKAI KAGAKU CO.) * Zusammenfassung * ---	1,4-6	
X,D	DE-A-1 717 096 (BAYER) * Anspruch 6 * ---	1,4,6	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
A	US-A-2 081 835 (J.B. PIERCE) -----		C 09 C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 30-06-1988	Prüfer VAN BELLINGEN I.C.A.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			